

#351 Japan Patent Dept.

Publicized Report of Patent

No. H 2000-230162

(P-2000-230162A)

Date of publicizing: Aug. 22, 2000

Int. Cl.	Distinguishing No.	F1	Theme code (reference)
C 09 J 133/08		C 09 J 133/08	4J004
7/02		7/02	Z 4J040
11/02		11/02	

Request for examination: pending

Number of requested claims: 4 OL

Application number: No. H 11-32636

Application date: Feb. 10, 1999

Applicant: Dainippon Ink Chemical Manufacturing Co. Ltd.

35-58, 3-chome, Sakashita, Itabashi-ku, Tokyo

Inventor: Akihiro Kuwashita

503, Meison Shiibashi, 34-2, Sasamenacho, Toda-shi, Saitama

Inventor: Kenji Oita

4-6-37, Bingohigashi, Kasube-shi, Saitama

Assigned representative: Katsutoshi Takahashi, patent attorney

Detailed report

(Name of invention)

flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape

Abstract

(Object)

The object of this invention is to offer a flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape with high flame resistance and excellent adhesion at the same time without using a halogen based flame-retardant or antimony, both of which have a negative impact on the environment and personal safety (suspected carcinogens).

(Solution)

This invention offers a flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape which have the following characteristic: They consist of an ester acrylate copolymer, ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, aliphatic polyhydric alcohol and/or derivatives of aliphatic polyhydric alcohol. Among

these, the ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide are in an 8:2 to 3: 7 ratio, and the total amount of these components is 60 to 150 wt. parts per 100 wt. parts of flammable components.

Sphere of patent request

(Claim 1)

Claim 1 is concerning a flame-resistant pressure-sensitive adhesive which has the following characteristic: They consist of an ester acrylate copolymer, ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, aliphatic polyhydric alcohol and/or derivatives of aliphatic polyhydric alcohol. Among these, the ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide are in an 8:2 to 3: 7 ratio, and the total amount of these components is 60 to 150 wt. parts per 100 wt. parts of flammable components.

(Claim 2)

Claim 2 is concerning the flame-resistant pressure-sensitive adhesive in claim 1 where the aliphatic polyhydric alcohol is penta erythritol or dipenta erythritol and the aliphatic polyhydric alcohol derivative is an ester body penta erythritol and a rhodine based compound.

(Claim 3)

Claim 3 is concerning a flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape where the flame-resistant pressure-sensitive adhesive in claims 1 or 2 is arranged on at least one surface of the substrate.

(Claim 4)

Claim 4 is concerning the flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape in claim 3 which passes the UL 94 VTM test.

Detailed explanation of the invention

[0001]

This invention is concerning flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape. Especially, it is concerning flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape with high flame resistance and excellent adhesion at the same time. These products are useful for attaching electronic parts, OA machine parts, appliance parts, vehicles, aircraft, boats and ships, construction materials, etc.

[0002]

(Prior art)

Recent progress has been made in electronics technology including electric, electronic, and OA devices. High flame-resistant has been demanded of the adhesives to prevent danger of ignition due to high temperatures and accumulated internal heat. Various research has been conducted concerning flame proofing techniques for plastic materials in the fields of home appliances, vehicle, construction, etc. High flame resistance is also demanded for adhesives used in these products. However, it is difficult

to have both flame-resistance and suitable adhesion using the flame-proofing techniques used for plastic material. Therefore, conventional products have used halogen-based flame-resistant agents or both halogen based agents and antimony. However, due to environmental considerations and personal safety (suspected carcinogens), there have recently been an interest in regulating the use of halogen-based flame-resistant agents. Consequently, the demand for flame-resistant processes that use non-halogen based material has increased. Japan patent No. H 8-193187 concerns a flame-resistant tacky agent which contains red phosphorus and phosphorus compounds containing nitrogen. However, there are problems such as the danger of ignition by the red phosphorus and production of phosphin (phosgene?) gas. Japan patent No. H 11-1669 concerns a flame-resistant adhesive tape which contains ammonium polyphosphate with a specific particle diameter. However, the material in this patent has not yet passed the UL 94 VTM test which demands high flame-resistance. There are problems getting both high flame-resistance and sufficient adhesion.

[0003]

(Problem that this invention tries to solve)

The object of this invention is to offer a flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape with high flame resistance and excellent adhesion at the same time without using halogen-based flame-resistant agents or antimony that affect the environment and personal safety (suspected carcinogens).

[0004]

(Steps for solution)

The inventors of this invention made through research on this matter. As a result, a tacky agent and tape with both high flame resistance and excellent adhesion was found. These materials consist of an ester acrylate copolymer, ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, aliphatic polyhydric alcohol and/or derivatives of aliphatic polyhydric alcohol with a specific ratio of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide and a specific total amount of these per flammable components. These findings led to the completion of this invention.

[0005] The 1st construction of this invention is concerning a flame-resistant pressure-sensitive adhesive which has the following characteristic: It consists of an ester acrylate copolymer, ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, aliphatic polyhydric alcohol and/or derivatives of aliphatic polyhydric alcohol. Among these, the ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide are in an 8:2 to 3: 7 ratio and their total amount is 60 to 150 wt. parts per 100 wt. parts of flammable components. This invention also includes a flame-resistant pressure-sensitive adhesive where the aliphatic polyhydric alcohol is penta erythritol or dipenta erythritol and the aliphatic polyhydric alcohol derivative is an ester of penta erythritol and a rhodine base compound.

[0006] The 2nd construction of this invention is a flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape which uses the flame-resistant pressure-sensitive adhesive above on at least one surface of a substrate. This invention also includes the flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape above which passes the UL 94 VTM test.

[0007]

(Embodiment of this invention)

Various kinds of ester acrylate co-polymer can be used in this invention. The alkyl ester (meth)acrylate monomer is a product with an alkyl group with 2 to 14 carbon atoms. For example, there are ethyl acrylate, propyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate, isoamyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, isononyl acrylate, isodecyl acrylate, butyl methacrylate, hexyl methacrylate, isodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, etc. However, this invention is not limited to these examples.

[0008] In order to cross link the pressure-sensitive adhesive, it is possible to add a monomer containing a functional group such as acrylic acid, hydroxy ethyl (meth)acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, etc.

[0009] The ester acrylate co-polymer above can be polymerized by, for example, conventional polymerization methods such as solution polymerization, block polymerization, suspension polymerization, emulsion polymerization, etc. The polymerization initiator can be a thermal initiator which uses a peroxide base such as benzoyl peroxide or lauroyl peroxide, an azo based thermal polymerization initiator such as azo bis isobutyl nitrile, etc.

[0010] Crosslinking improves the cohesive force of the pressure-sensitive adhesive in this invention. The cross-linking agent may be an epoxy based cross-linking agent, isocyanate based cross-linking agent, aziridine based cross-linking agent, chelate based cross-linking agent, or a melamine based cross-linking agent.

[0011] The ammonium polyphosphate in this invention can be surface treated such as coated with a thermal curing resin or micro encapsulating to improve water resistance. Its average particle diameter is approximately 1 to 100 μm , preferably 3 to 30 μm .

[0012] In order to improve the dispersion of the aluminum hydroxide used in this invention in the pressure-sensitive adhesive, it can be surface treated such as a coupling treatment or stearic acid treatment. Its average particle diameter is approximately 0.5 to 100 μm , preferably 1 to 30 μm . The particle can be spherical, acicular, flake, etc. These compounds, average particle diameter, and shape can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0013] The aliphatic polyhydric alcohol used in this invention may be penta erythritol, dipenta erythritol, etc. This aliphatic polyhydric alcohol can be treated by smashing if necessary. Its average particle diameter is approximately 1 to 100 μm , preferably 1 to 60 μm , more preferably 1 to 30 μm . Although it depends on the amount of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide, flame resistance can be improved by adding aliphatic polyhydric alcohol. The amount should be in the range of 1:1 to 1:1 / 20 by weight ratio with the ammonium polyphosphate.

[0014] The aliphatic polyhydric alcohol derivative is used in this invention may be a penta erythritol ester of a rhodine base compound such as polymerized rhodine. Although it depends on the amount of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide, flame resistance may be improved by the addition of the aliphatic polyhydric alcohol derivative. The added amount should be in the range of 1:1 to 1:1 / 5 by weight ratio with the ammonium polyphosphate.

[0015] When the ratio of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide is in the range of 8:2 to 3:7 and the total amount is 60 to 150 wt. parts per 100 wt. parts of flammable components and aliphatic polyhydric alcohol and/or an aliphatic polyhydric

alcohol derivative is contained in the flammable component, a flame resistant pressure-sensitive adhesive which has both flame resistance and sufficient adhesion can be acquired. If the amount is less than 60 parts, flame resistance is extremely poor. On the other hand, if it is more than 150 parts, adhesion is extremely bad.

[0016] By adding an appropriate amount of a melamine derivative of melamine cyanurate which does not damage tackiness to the flame-resistant pressure-sensitive adhesive of this invention, flame-resistance can be improved more, or it can reduce the required amount of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide.

[0017] It is also possible to improve the tackiness to a non-polar object by adding a tackifying resin within the range that does not obstruct the flame-resistance. For these resins, there are terpene based resin, terpene phenol resin, rhodine based resin, petroleum based resin, coumarone-indene resin, phenol based resin, etc. They can be solid or viscous liquids at room temperature. Different kinds of compounds can be used either alone or by combining two or more kinds.

[0018] By adding ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, polyhydric alcohol and/or polyhydric alcohol derivatives to the ester acrylate co-polymer solution and stirring them in a high speed dispersion machine, a flame-resistant pressure-sensitive adhesive can be acquired.

[0019] The substrate for the tacky agent layer in this invention is not specifically restricted. For example, you can use a single body or composite film such as polyester, polypropylene, polyimide; a metal foil such as aluminum, copper, or iron; nonwoven fabric, Japanese paper, etc. It is even better if these substrates are treated for flame resistance or self extinguishing properties.

[0020]

(Examples of practice)

In the following, examples of practice are going to be explained specifically. However, this invention is not restricted to these examples.

[0021]

Example of practice 1

50 parts of 2-ethyl hexyl acrylate, 46 parts of n-butyl acrylate, 3.5 parts of acrylic acid, 0.5 part of 2-hydroxy ethyl acrylate, and 0.2 part of a 2,2'-azobis isobutyronitrile polymerization initiator were dissolved in 100 parts of ethyl acetate in a reaction container with a cooling tube, stirrer, thermometer, an dropping funnel. After nitrogen substitution, they were polymerized for 8 hour at 80°C. As a result, an ester acrylate co-polymer solution with 50 % solids and 400,000 average molecular weight was acquired.

[0022] 100 wt. parts of the solid part of the above ester acrylate co-polymer were mixed with 80 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 40 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 18 wt. parts of polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.), 3 wt. parts of epoxy base cross-linking agent (E-05X manufactured by Soken Kagaku; solid part: 0.5 %) and toluene. They were stirred until they became uniform, and a flame-resistant pressure-sensitive adhesive was acquired.

[0023] This flame-resistant pressure-sensitive adhesive was applied to a release paper so that the dry thickness was 65 µm. After that, it was laminated on both sides of a non-

woven 14 g/m² rayon fabric, and a two-sided pressure sensitive adhesive tape was acquired.

[0024]

Example of practice 2

100 wt. parts of the solid part of the above ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 115 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 45 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 40 wt. parts of polyhydric alcohol derivative (Pentarin C-J manufactured by Rika Hercules; penta erythritol ester of polymerized rhodine), and 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as the example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0025]

Example of practice 3

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 55 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 85 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 20 wt. parts of polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.), 35 wt. parts of polyhydric alcohol derivative (Pentarin C-J manufactured by Rika Hercules; penta erythritol ester of polymerized rhodine), and 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0026]

Example of practice 4

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 65 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 65 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 10 wt. parts of polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.), 30 wt. parts of polyhydric alcohol derivative (Pentarin C-J manufactured by Rika Hercules; penta erythritol ester of polymerized rhodine), 10 wt. parts of liquid tackiness adding resin (YP-90LL manufactured by Yasuhara Chemical; terpene phenol co-polymer) and 3 wt. parts of epoxy bases crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0027]

Example of practice 5

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 50 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 50 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 15 wt. parts of polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.), 30 wt. parts of polyhydric alcohol derivative (Pentarin C-J manufactured by Rika Hercules; penta erythritol ester of polymerized rhodine), 15 wt. parts of melamine derivative (MC-610 manufactured by Nissan Chemical Manufacturing: melamine cyanurate, used after smashing), and 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0028]

Example of comparison 1

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 100 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0029]

Example of comparison 2

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 70 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 30 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0030]

Example of comparison 3

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 100 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 15 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0031]

Example of comparison 4

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 45 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 20 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 30 wt. parts of polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.), 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0032]

Example of comparison 5

100 wt. parts of the solid part of the ester acrylate co-polymer in example of practice 1, 170 wt. parts of ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso), 45 wt. parts of aluminum hydroxide (H-32 manufactured by Showa Denko), 35 wt. parts of polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.), 3 wt. parts of epoxy based crosslinking agent (E-05X manufactured by Soken Kagakush; solid part: 0.5 %), and toluene were mixed until they became uniform. A flame resistant pressure-sensitive adhesive was acquired. This flame resistant pressure-sensitive adhesive was processed the same as in example of practice 1, and a two-sided pressure-sensitive adhesive tape was acquired.

[0033] Properties of the tape samples manufactured in the examples of practice and examples of comparison [adhesive strength, [fixed loaded weight release strength], [UL94 burning test] were measured by the following method. The results are noted in table 1 and table 2 below.

[0034]

[adhesive strength]

A 20 mm x 100 mm tape sample with one tacky surface backed by a 25 μ m polyester film was applied to a stainless steel plate by one roundtrip of a 2 kg roller. After it was left for 1 hour at room temperature, it was peeled off at 300 mm/min. and its adhesive strength was measured.

[0035]

[fixed loaded weight release strength]

A 10 mm x 50 mm tape sample with one tacky surface backed by a 25 μ m polyester film was applied to a stainless steel plate by one roundtrip of a 2 kg roller. After it was left for 1 hour at 40°C, a 0.2 kg weight was applied at room temperature. The release distance of the tape sample after 1 hour was measured. If the tape released completely within 1 hour, the result was noted as "fall".

[0036]

[UL 94 burning test]

A burning test was done following the VTM test noted in the UL standard (UL94 "burning test method for plastic machine parts"), and the result was evaluated.

[0037]
table 1

		ex. of practice 1	ex. of practice 2	ex. of practice 3	ex. of practice 4	ex. of practice 5
flammable component	ester acrylate copolymer (A)	100	100	100	100	100
	polyhydric alcohol (B)	18		20	10	15
	polyhydric alcohol derivative (C)		40	35	30	30
	tackiness adding resin (liquid) (D)					
	① = A + B + C + D	118	140	155	150	145
flame resistant component	ammonium polyphosphate (E)	80	115	55	65	50
	aluminum hydroxide (F)	40	45	85	65	50
	melamine derivative (G)					15
	② = E + F	120	160	140	130	100
epoxy based cross linking agent (H)		3	3	3	3	3
② / ① x 100 (%)		102	114	90	87	69
adhesive strength (gf/20 mm)		1150	1400	1300	1250	1350
fixed loaded weight release strength (mm)		34	12	7	15	7
UL 94 burning test		qualified	qualified	qualified	qualified	qualified

[0038]
table 2

		ex. of practice 1	ex. of practice 2	ex. of practice 3	ex. of practice 4	ex. of practice 5
flammable component	ester acrylate copolymer	100	100	100	100	100

	(A) polyhydric alcohol (B) polyhydric alcohol derivative (C) tackiness adding resin (liquid) (D)				30	35
	① = A + B + C + D	100	100	100	135	135
flame resistant component	ammonium polyphosphate (E)	100	70	100	45	170
	aluminum hydroxide (F) melamine derivative (G)		30	15	20	45
	② = E + F	100	100	115	65	215
epoxy based cross linking agent (H)		3	3	3	3	3
② / ① x 100 (%)		100	100	115	65	215
adhering strength (gf/20 mm)		600	900	950	1050	200
fixed loaded weight release strength (mm)		fall	35	38	35	fall
UL 94 burning test		unqualified	unqualified	unqualified	unqualified	qualified

[0039]

Each component in table 1 and table 2 used the following components:

A: ester acrylate copolymer (average molecular weight: 400,000)

B: aliphatic polyhydric alcohol (Di Pentalit 300 manufactured by Koei Chemical Manufacturing Co.)

C: polyhydric alcohol derivative (Pentarin C-J manufactured by Rika Hercules; penta erythritol ester of polymerized rhodine)

D: liquid tackifying resin (YP-90LL manufactured by Yasuhara Chemical; terpene phenol co-polymer)

E: ammonium polyphosphate (Terage C60 manufactured by Chisso),

F: aluminum hydroxide (H-32, manufactured by Showa Denko)

G: melamine derivative (MC-610 manufactured by Nissan Chemical Manufacturing: melamine cyanurate)

H: epoxy based cross-linking agent (E-05X manufactured by Soken Kagaku; solid part: 0.5 %)

[0040]

(Effects of this invention)

The flame-resistant pressure-sensitive adhesive and flame-resistant pressure-sensitive adhesive tape of this invention have excellent flame resistance and adhesion at the same time. They are useful for preventing fire in electronic parts, home appliances, vehicles, and construction materials. In addition, since they do not contain halogen-based flame retardants or antimony, they are not harmful to the environment or dangerous to personal safety.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230162

(P2000-230162A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 133/08		C 0 9 J 133/08	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
11/02		11/02	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-32636	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成11年2月10日 (1999.2.10)	(72) 発明者	桑下 明弘 埼玉県戸田市笹目南町34-2 メゾン椎橋 503
		(72) 発明者	老田 健次 埼玉県春日部市備後東4-6-37
		(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性感圧接着剤及び難燃性感圧接着テープ

(57) 【要約】

【課題】 環境保全、人体安全性（発ガン性の疑い）に問題のあるハロゲン系難燃剤やアンチモンを使用せず、高い難燃性と優れた接着性を両立した難燃性感圧接着剤及び感圧接着テープ類を提供する。

【解決手段】 アクリル酸エステル共重合体、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、脂肪族多価アルコール及び／又は脂肪族多価アルコールの誘導体を必須成分とし、ポリリン酸アンモニウムと水酸化アルミニウムが、比率8:2~3:7の範囲で、その総量が可燃成分100重量部に対し60~150重量部を含有することを特徴とする難燃性感圧接着剤及び感圧接着テープ類。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸エステル共重合体、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、脂肪族多価アルコール及び／又は脂肪族多価アルコールの誘導体を必須成分として成る難燃性感圧接着剤であって、ポリリン酸アンモニウムと水酸化アルミニウムの比率が8：2～3：7の範囲で、その総量が可燃成分100重量部に対し60～150重量部を含有することを特徴とする難燃性感圧接着剤。

【請求項2】 脂肪族多価アルコールがペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールであり、脂肪族多価アルコール誘導体がロジン系化合物とペンタエリスリトールのエステル体である請求項1に記載の難燃性感圧接着剤。

【請求項3】 基材の少なくとも一面に請求項1又は2に記載の難燃性感圧接着剤を設けたことを特徴とする難燃性感圧接着テープ。

【請求項4】 UL94VTM試験に合格する性能を有する請求項3に記載の難燃性感圧接着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性感圧接着剤及び感圧接着テープ類に関し、特に、優れた難燃性と接着性を合わせ持ち、電子部品、OA機器部品、家電部品、車両、航空機、船舶、建材等の各分野での部材の固定用途に有用である難燃性感圧接着剤及び感圧接着テープ類に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス技術の格段なる進歩により電気、電子、OA機器の高集積化・高性能化が進み、内部の高温化や蓄熱による発火危険性の防止のため接着部材にも高い難燃性が要求されている。また、家電、車両、建材等の各分野でもプラスチック材料の難燃化について種々の研究がなされており、それらの固定に用いられる接着部材にも高い難燃性が要求されている。しかしながら感圧接着剤の難燃化においては、プラスチック材料と同様な難燃化手法では難燃性と本来の目的である粘着性能の両立が困難であることからハロゲン系の難燃剤使用やハロゲン系／アンチモン併用の手法が一般的であった。しかしながら、環境保全、人体安全性（発ガン性の疑い）の観点から最近ではハロゲン系難燃剤の使用を規制する動きが見られ、非ハロゲン系での難燃化要求が高まっている。特開平08-193187では赤リンと含窒素リン化合物を含有した難燃性粘着剤が記載されているが、粘着テープの製造時に赤リンによる発火危険性や、ホスフィンガス発生の問題があった。また、特開平11-1669には特定の粒径のポリリン酸アンモニウムを含む難燃性接着テープが記載されているが、高い難燃性を要求されるUL94VTM試験を満足するには至っておらず、高い難燃性と粘着性能の両立に

苦慮している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、環境保全、人体安全性（発ガン性の疑い）に問題のあるハロゲン系難燃剤やアンチモンを使用せず、高い難燃性と優れた接着性を併せ持つ難燃性感圧接着剤及び感圧接着テープ類を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、アクリル酸エステル共重合体、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、脂肪族多価アルコール及び／又は脂肪族多価アルコールの誘導体を必須成分とし、ポリリン酸アンモニウムと水酸化アルミニウムの特定比率及びその総量の可燃成分に対する含有量を制御することにより、高い難燃性ととともに良好な接着性をあわせ持つ粘着剤及びテープ類を見出し本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明の第一の構成は、アクリル酸エステル共重合体、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、脂肪族多価アルコール及び／又は脂肪族多価アルコールの誘導体を必須成分として成る難燃性感圧接着剤であって、ポリリン酸アンモニウムと水酸化アルミニウムが、比率が8：2～3：7の範囲で、その総量が可燃成分100重量部に対し60～150重量部を含有することを特徴とする難燃性感圧接着剤である。又、本発明は、前記した脂肪族多価アルコールがペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールであり、脂肪族多価アルコール誘導体がロジン系化合物とペンタエリスリトールのエステル体である難燃性感圧接着剤を含む。

【0006】本発明の第二の構成は、基材の少なくとも一面に前記した難燃性感圧接着剤を設けた難燃性感圧接着テープ類である。又、本発明は、前記した難燃性感圧接着テープの難燃性がUL94VTM試験に合格する性能である難燃性感圧接着テープを含む。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に於いて用いられるアクリル酸エステル共重合体としては種々のものが利用できるが、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、炭素数が2～14個のアルキル基を有するものであって、例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸イソノリル、アクリル酸イソデシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0008】また感圧接着剤を架橋するために、アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4ヒドロキシブチルアクリレート等の官能基含有モノマーを添加してもよい。

【0009】上記アクリル酸エステル共重合体の重合方法としては、例えば溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法で共重合させることにより得ることが出来る。重合開始方法も、過酸化ベンゾイルや過酸化ラウロイル等の過酸化物系や、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ系の熱重合開始剤を用いた熱による開始方法を任意に選択できる。

【0010】本発明に使用される感圧接着剤の凝集力向上のため適宜架橋してもよい。架橋剤としては、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、キレート系架橋剤、メラミン系架橋剤を用いることができる。

【0011】本発明で使用するポリリン酸アンモニウムは、耐水性を向上するため熱硬化性樹脂で被覆もしくはマイクロカプセル化等の表面処理を適宜行っても良い。その平均粒径は約1～100 μm 、好ましくは3～30 μm である。

【0012】本発明で使用する水酸化アルミニウムは、感圧接着剤への分散性を向上するためカップリング処理、ステアリン酸処理等の表面処理を適宜行っても良い。その平均粒径は約0.5～100 μm 、好ましくは1～30 μm である。粒子形状は、球状、針状、フレーク状が挙げられる。化合物種類及び平均粒径、形状は単独で使用しても2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0013】本発明で使用する脂肪族多価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。脂肪族多価アルコールは、必要に応じて粉碎等の処理を適宜行っても良い。その平均粒径は約1～100 μm 、好ましくは1～60 μm 、更に好ましくは1～30 μm である。ポリリン酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムの添加量にもよるが、脂肪族多価アルコールの添加により難燃性の向上が図られ、その添加量は、ポリリン酸アンモニウムと重量比で1：1～1：1/20の範囲にあることが望ましい。

【0014】本発明で使用する脂肪族多価アルコール誘導体には、重合ロジン等のロジン系化合物のペンタエリスリトールエステル体が挙げられる。ポリリン酸アンモニウム及び水酸化アルミニウムの添加量にもよるが、脂肪族多価アルコール誘導体の添加により難燃性の向上が図られ、その添加量は、ポリリン酸アンモニウムと重量比で1：1～1：1/5の範囲にあることが望ましい。

【0015】ポリリン酸アンモニウムと水酸化アルミニウムの比率が8：2～3：7の範囲で、その総量が可燃成分100重量部に対し60～150重量部を含有し、且つ可燃成分中に脂肪族多価アルコール及び／又は脂肪族多価アルコール誘導体を含有する場合に難燃性と接着性を両立した難燃性感圧接着剤が得られる。添加量が60部未満では難燃性が極端に悪化し、150部以上では感圧接着性が極端に悪化する。

【0016】本発明の難燃性感圧接着剤には、メラミン

シアヌレート等のメラミン誘導体を粘着性能を損なわない範囲で適量添加することで難燃性を更に向上、或いはポリリン酸アンモニウムと水酸化アルミニウムの総添加量を減少させることもできる。

【0017】また、必要とする難燃性を消失しない範囲で粘着付与樹脂を添加して非極性被着体への粘着力向上等を図ることができる。これら樹脂には、テルペン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。形状としては、常温で固体、粘稠な液体のものが使用でき、化合物種類は単独で使用しても2種以上組み合わせて使用しても良い。

【0018】本発明で使用するポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、多価アルコール及び／又は多価アルコール誘導体をアクリル酸エステル共重合体溶液中に添加し、高速分散機で攪拌分散することにより難燃性感圧接着剤が得られる。

【0019】本発明で粘着剤層を設ける基材としては特に限定されず、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリイミド等のフィルム類、アルミ、銅、鉄等の金属箔類、不織布、和紙類等の単体あるいはこれらの複合材料等が用いられる。これらの基材には、不燃性、自己消火性等の処理を施したものを使用すれば更に良い。

【0020】

【実施例】以下に実施例について具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0021】（実施例1）冷却管、攪拌機、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に2-エチルヘキシルアクリレート50部、n-ブチルアクリレート46部、アクリル酸3.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.5部と重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部とを酢酸エチル100部に溶解し、窒素置換後、80℃で8時間重合して固形分50%、重量平均分子量40万のアクリル酸エステル共重合体溶液を得た。

【0022】この得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に対し、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュC60）を80重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を40重量部、多価アルコール（広栄化学工業社製ジ・ペンタリット300）を18重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して難燃性感圧接着剤を得た。

【0023】得られた難燃性感圧接着剤を、乾燥後の厚みが65 μm になるように剥離紙に塗工して乾燥した後、14g/m²のレーヨン繊維不織布の両面に積層して、両面感圧接着テープを得た。

【0024】（実施例2）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に

対し、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を115重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を45重量部、多価アルコール誘導体（理化ハーキュレス社製ペンタリンC-J：重合ロジンのペンタエリスリトールエステル）を40重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して難燃性感圧接着剤を得た。得られた難燃性感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0025】（実施例3）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を55重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を85重量部、多価アルコール（広栄化学工業社製ジ・ペンタリット300）を20重量部、多価アルコール誘導体（理化ハーキュレス社製ペンタリンC-J：重合ロジンのペンタエリスリトールエステル）を35重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して難燃性感圧接着剤を得た。得られた難燃性感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0026】（実施例4）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を65重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を65重量部、多価アルコール（広栄化学工業社製ジ・ペンタリット300）を10重量部、多価アルコール誘導体（理化ハーキュレス社製ペンタリンC-J：重合ロジンのペンタエリスリトールエステル）を30重量部、液状粘着付与樹脂（ヤスハラケミカル社製YP-90LL：テルペンフェノール共重合体）を10重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して難燃性感圧接着剤を得た。得られた難燃性感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0027】（実施例5）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を50重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を50重量部、多価アルコール（広栄化学工業社製ジ・ペンタリット300）を15重量部、多価アルコール誘導体（理化ハーキュレス社製ペンタリンC-J：重合ロジンのペンタエリスリトールエステル）を30重量部、メラミン誘導体（日産化学工業社製MC-610：メラミンシアヌレート）を15重量部（粉砕して使用）、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し

均一になるまで充分攪拌して難燃性感圧接着剤を得た。得られた難燃性感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0028】（比較例1）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を100重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して感圧接着剤を得た。得られた感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0029】（比較例2）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を70重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を30重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して感圧接着剤を得た。得られた感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0030】（比較例3）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を100重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を15重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して感圧接着剤を得た。得られた感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0031】（比較例4）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を45重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を20重量部、多価アルコール（広栄化学工業社製ジ・ペンタリット300）を30重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して感圧接着剤を得た。得られた感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0032】（比較例5）実施例1と同様にして得られたアクリル酸エステル共重合体の固形分100重量部に、ポリリン酸アンモニウム（チッソ社製テラージュ C60）を170重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工社製H-32）を45重量部、多価アルコール（広栄化学工業社製ジ・ペンタリット300）を35重量部、更にエポキシ系架橋剤（綜研化学社製E-05X、固形分0.5%）3重量部、トルエンを添加し均一になるまで充分攪拌して感圧接着剤を得た。得られた感圧接着剤を実施例1と同様にして両面感圧接着テープを得た。

【0033】実施例、比較例として作成したテープサン

プルについて、以下に示す方法により、〔接着力〕、〔定荷重剥離力〕、〔UL94燃焼試験〕を測定し、評価結果をその配合と共に表1及び2に記した。

【0034】〔接着力〕 ポリエステルフィルム25μmで一方の粘着面をバックングした20mm×100mmのテープサンプルを、ステンレス板に2kgローラー1往復加圧貼付し室温で1時間放置後、180°方向に剥離速度300mm/minで引き剥がし接着力を測定した。

【0035】〔定荷重剥離力〕 ポリエステルフィルム25μmで一方の粘着面をバックングした10mm×50

mmのテープサンプルを、ステンレス板に2kgローラー1往復加圧貼付し40℃で1時間養生後、室温で0.2kgの荷重を掛けテープサンプルの1時間後のハガレ距離を測定した。1時間以内に落下したテープサンプルに関しては「落下」と記載した。

【0036】〔UL94燃焼試験〕 UL規格（UL94「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験方法」）に記載のVTM試験に準じ、燃焼試験を行い判定を行った。

【0037】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
可燃成分	アクリル酸エステル共重合体[A]	100	100	100	100	100
	多価アルコール[B]	18		20	10	15
	多価アルコール誘導体[C]		40	35	30	30
	粘着付与樹脂(液状)[D]				10	
	[①]=A+B+C+D	118	140	155	150	145
難燃成分	ホスリン酸アミン化合物[E]	80	115	55	65	50
	水酸化アルミニウム[F]	40	45	85	65	50
	ホスリン誘導体[G]					15
	[②]=E+F	120	160	140	130	100
ホスリン系架橋剤[H]		3	3	3	3	3
[②]/[①]×100 (%)		102	114	90	87	69
接着力(gf/20mm)		1150	1400	1300	1250	1350
定荷重剥離力(mm)		34	12	7	15	7
UL94燃焼試験		合格	合格	合格	合格	合格

【0038】

【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
可燃成分	アクリル酸エステル共重合体[A]	100	100	100	100	100
	多価アルコール[B]				30	35
	多価アルコール誘導体[C]					
	粘着付与樹脂(液状)[D]					
[①]=A+B+C+D		100	100	100	130	135
難燃成分	ポリリン酸アンモニウム[E]	100	70	100	45	170
	水酸化アルミニウム[F]		30	15	20	45
	メラミン誘導体[G]					
	[②]=E+F	100	100	115	65	215
エポキシ系架橋剤[H]		3	3	3	3	3
[②]/[①]×100 (%)		100	100	115	50	159
接着力(gf/20mm)		600	900	950	1050	200
定荷重剥離力(mm)		落下	35	38	35	落下
UL94燃焼試験		不合格	不合格	不合格	不合格	合格

【0039】表1及び2の各成分は以下を示す。

A：アクリル酸エステル共重合体（重量平均分子量40万）

B：脂肪族多価アルコール（ジ・ペンタリット300、広栄化学工業社製）

C：脂肪族多価アルコール誘導体（重合ロジンのペンタエリスリトールエステル：ペンタリンC-J、理化ハーキュレス社製）

D：液状粘着付与樹脂（テルペンフェノール共重合体：YP-90LL、ヤスハラケミカル社製）

E：ポリリン酸アンモニウム（テラージュC60、チッソ社製）

F：水酸化アルミニウム（H-32、昭和電工社製）

G：メラミン誘導体（メラミンシアヌレート：MC-610、日産化学工業社製）

H：エポキシ系架橋剤（E-05X、固形分0.5%、綜研化学社製）

【0040】

【発明の効果】本発明の難燃性感圧接着剤及び感圧接着テープは優れた難燃性と接着性を併せ持ち、電子部品、家電、車両、建材等の各分野における火災防止及び接着固定に有用である。更に、ハロゲン系難燃剤やアンチモンを含有していないため環境や人体への影響を低減させることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA04 AA10 AA17 AA18 AB01
CA02 CA04 CA06 CA08 CB01
CB02 CC02 FA05
4J040 DF041 DF051 HA136 HA286
HB10 HB11 JA09 JB09 LA08
NA12 NA15 NA16 NA19